**Задача 11-1. (Р. В. Панин)**

**1.** Кислая реакция среды исходного соединения **А**, а также **Б** и **В** и низкая величина рН позволяют предположить, что речь идёт либо о достаточно сильных кислотах, либо об их кислых солях, либо о солях очень слабых оснований, сильно гидролизующихся по катиону. Последнее выглядит наименее вероятным, принимая во внимание, что слабые основания в основном образуют *d*-элементы, соединения которых в большинстве случаев окрашены. Очевидно, что термическое разложение веществ **А**–**В** сопровождается потерей массы, то есть удалением летучих продуктов. Расчёт потери массы даёт следующие величины: **А** → **Б** 0,6525 г, **Б** → **В** 0,3262 г, **В** → **Г** 1,4496 г. Нетрудно заметить, что соотношение потерь массы в ходе этих трёх процессов равно 2 : 1 : 4,44. Анализ температур, при которых протекают процессы, позволяет предположить, что превращение **А** → **Б** может являться удалением воды. Но поскольку второму превращению **Б** → **В** отвечает ровно вдвое меньшая потеря массы, можно сделать вывод, что оба этих превращения есть удаление в разной степени связанной воды. Тогда третьему превращению соответствует выделение вещества с молярной массой, равной или кратной 18 г/моль · 4,44 = 80 г/моль. Это может отвечать выделению SO3. Тогда разумно предположить, что речь идёт о кислой соли серной кислоты или её гидрате. На последнем этапе цепочки возникает пиросульфат, который и разлагается до сульфата с выделением SO3. Исходя из того, что раствор **Г** (то есть полученного сульфата неизвестного катиона) имеет нейтральную среду, можно предположить, что сульфат не гидролизуется по катиону, а значит образован одно- либо двухзарядным катионом.

Тогда в первом случае

M2S2O7 = M2SO4 + SO3

*M*(M2SO4) / *M*(SO3) = *m*(M2SO4)/ *m*(SO3) = 2,5717 г / 1,4496 г = 1,774, то есть *M*(M2SO4) = = 1,774·80 г/моль = 141,92 г/моль, тогда *A*r(M) = (141,92 г/моль – 64 г/моль – 32 г/моль) /2 = = 22,96 г/моль, то есть М = Na.

Во втором случае

MS2O7 = MSO4 + SO3

*M*(MSO4) / *M*(SO3) = *m*(MSO4) / *m*(SO3) = 2,5717 г / 1,4496 г = 1,774, то есть *M*(MSO4) = = 1,774 · 80 г/моль = 141,92 г/моль, тогда *A*r(M) = 141,92 г/моль – 64 г/моль – 32 г/моль) = = 45,92 г/моль, разумного решения нет.

Таким образом, **А** = NaHSO4·H2O, **Б** = NaHSO4, **В** = Na2S2O7, **Г** = Na2SO4.

Нагревание происходит в несколько стадий

а) NaHSO4·H2O = NaHSO4 + H2O↑ (реакция 1)

**А** **Б**

б) 2NaHSO4 = Na2S2O7 + H2O↑ (реакция 2)

**Б** **В**

в) Na2S2O7 = Na2SO4 + SO3↑(реакция 3)

**В** **Г**

**2.** Диссоциация гидросульфата натрия и его гидрата в водном растворе протекает с образованием иона HSO4–, который дальше диссоциирует в водном растворе, давая кислую среду, по уравнению HSO4– = H+ + SO42–. Это превращение отвечает диссоциации серной кислоты по второй ступени (константа кислотности равна 1,2·10–2), поэтому полученный раствор имеет кислую реакцию среды. При растворении в воде пиросульфата натрия происходит реакция S2O72– + H2O = 2HSO4–, то есть образуются те же продукты, что и в случае гидросульфата натрия. Раствор сульфата натрия, напротив, даёт при растворении только ионы натрия и сульфат-ионы, которые не гидролизуются в водном растворе, поэтому раствор Na2SO4 имеет нейтральную реакцию среды.

**3.** Сульфат натрия устойчив к термической диссоциации, он плавится при 884°С и кипит около 1430°С.

**4.** Моногидрат гидросульфата натрия имеет ионное строение Na+(H3O)+SO42–, где катион гидроксоания – тригональная пирамида (аналог молекулы NH3), анион – тетраэдр. Пиросульфат натрия имеет строение (Na+)2(S2O7)2–. Пиросульфат-анион построен в виде двух тетраэдров SO4, связанных через общую вершину (через общий атом кислорода).

**5.** Моногидрат гидросульфата натрия благодаря наличию в структуре системы водородных связей используется в качестве материала с высокой протонной проводимостью.

**Система оценивания.**

**1.** *Составы соединений* ***А****–****Г*** *– 4* · *2 балла = 8 баллов*

*Реакции 1, 2, 3 – 3 · 1 балла = 3 балла*

**2.** *Процессы в растворах* ***А****,* ***Б****, В и* ***Г*** *– 4* · *1 балл = 4 балла*

**3.** *Строение гидросульфат-аниона – 2 балла, строение пиросульфат-аниона – 1 балл*

**4.** *Термическая устойчивость – 1 балл*

**5.** *Применение – 1 балл*

**Итого 20 баллов**

**Задача 11-2. (К. А. Куриленко)**

**1.** Исходя из условия 2, можно предположить, что белый осадок – это AgCl, тогда

nAgNO3 + YCln · mH2O → nAgCl + Y(NO3)n + mH2O,

где Y – группа, содержащая металл **Х** и лиганды.

;

;

.

Составим таблицу:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | M(YCln·mH2O) | M(**X**) | **X** |
| n = 1 | 118,96 | 29,46 | − |
| n = 2 | 237,92 | 58,93 | Co |
| n = 3 | 356,88 | 88,39 | − |
| n = 4 | 475,84 | 117,86 | − |

Из таблицы видно, что металл **X** – Co (действительно кобальт сопутствует никелю в его минералах), а вещество A содержит 2 атома хлора (n=2)

M(YCl2) = 100,96 · 2 = 201,92 г/моль

M(Y) = 201,92 – 35,5 · 2 = 130,92 г/моль

Но так как в группе Y содержится кобальт, значит на долю лигандов приходится 130.92 – 58.93 = 72 г/моль. Исходя из этого, можно предположить, что это соответствует 4 молекулам воды, так как 4·M(H2O) = 72 г/моль откуда Y – Co(H2O)4, значит веществу A соответствует состав Co(H2O)6Cl2, c учетом кристаллизационной воды **А**– [Co(H2O)4Cl2]·2H2O.

Соединение **С**– [Co(H2O)2Cl2], так как г/моль (условие 2).

Видно, что при постепенном нагревании **A** происходит отщепление воды. Сначала удаляется кристаллизационная вода, а затем происходит удаление воды из внутренней сферы данного комплекса.

**A** – [Co(H2O)4Cl2]·2H2O;

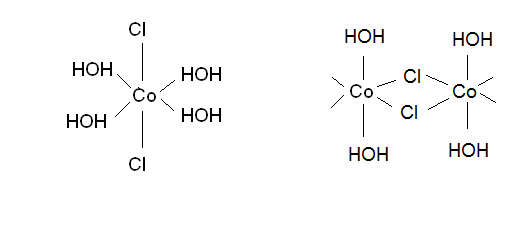
**B –** [Co(H2O)4Cl2];

**C** – [Co(H2O)2Cl2];

**D** – CoCl2·H2O;

**E** – CoCl2.

**2.** При нагревании происходит изменение геометрии с октаэдрической на тетраэдрическую, так **A** имеет форму тетрагонально-искажённого октаэдра с атомом Со в центре, в то время как вещество **С** имеет полимерное строение.



**А**

**С**

**3.** Кристаллогидраты солей кобальта имеют розовую окраску, соль **Е** окрашена в синий цвет. О потере воды свидетельствует изменение окраски.

**4.**

а) Сo + Cl2 → CoCl2 (условие: температура)

б) Кобальт растворяют в спиртовом растворе HCl, при этом образуется сольват CoCl2(С2H5OH)2, который при дальнейшем слабом нагревании в вакууме разлагается.

Co + 2HCl + 2С2H5OH → CoCl2(С2H5OH)2 + H2

CoCl2(С2H5OH)2 → CoCl2(б/в) + 2С2H5OH (условия: температура, вакуум)

**5.**

а) 2Co + 8CO → Co2(CO)8

б) 4CoCl2 + 16NH3 + 4NH4Cl + O2 → 4[Co(NH3)5Cl]Cl2 + 2H2O

в) 4CoCl2 + 20NH3­ + 4NH4Cl + O2 → 4[Co(NH3)6]Cl3 + 2H2O (в присутствии активированного угля)

**Система оценивания:**

**1.***Металл* ***Х*** *+ расчёт = 3 балла + 2 балла = 5 баллов*

*5 соединений = 5 · 1 балл = 5 баллов*

**2.***Геометрия* ***А*** *и* ***С*** *= 2 ·**1 балла = 2 балла*

**3.***Цвета* ***А*** *и* ***Е*** *= 2 ·**1 балл = 2 балла*

**4.***2 способа получения б/в* ***Е****: а) + б) = 1 балл + 2,5 балла= 3,5 балла**(без условий проведения 50 %)*

**5.***а) + б) + в) = 0,5 балла + 1 балл + 1 балл = 2,5 балла*

**Итого 20 баллов**

**Задача 11-3. (И. В. Трушков)**

**1.** По превращению **A** в **D** можно предположить, что **А** – алкин, вступающий в реакцию гидратации по Кучерову, однако для того, чтобы сказать, каким именно алкином является **А**, необходимо иметь больше информации. По массовому содержанию углерода и водорода можно определить простейшие формулы соединений **С** и **J** как С2Н и С2Н3. Как следует из схемы, соединение **К** содержит С, Н и Сl (71,72 %). То есть простейшая формула **К** – СН2Cl. Единственно возможным вариантом молекулярной формулы **К** является С2Н4Cl2. Следовательно, **А** – ацетилен С2Н2, **F** – этилен С2Н4. Гидрирование ацетилена над Pd/BaSO4 в присутствии хинолина приводит к образованию этилена **F**, который при действии хлора образует 1,2-дихлорэтан **К**. Если последнюю реакцию проводить при очень высокой температуре (500°C), то продуктом реакции является винилхлорид **Е**, образующийся также из **К** при отщеплении молекулы HCl. Далее, **D** – уксусный альдегид CH3CHO, **Е** – этанол CH3CH2OH, **С** – диацетилен С4Н2, а **J** – 1,3-бутадиен С4Н6. Действительно, пропусканием паров этанола (**Е**) над оксидным катализатором С. В. Лебедев получил бутадиен **J**. Бутадиен **J** образуется также из **А** последовательностью превращений **A → B → H** **→ J**. Соединение **В** образуется при взаимодействии **А** с **L** (ацетилена с формальдегидом), причем логично предположить, что в реакцию вступают две молекулы формальдегида, т. к. на других стадиях невозможно увеличение числа атомов углерода от 3 до 4. Следовательно, **В** – 1,4-дигидроксибутин-2 (продукт реакции Фаворского–Реппе). Тогда **Н** – 1,4-бутандиол, который при нагревании с водоотнимающим средством даёт бутадиен. Озонирование этилена с последующим восстановительным расщеплением озонида даёт формальдегид **L**, а окисление этилена над серебром представляет собой промышленный метод получения окиси этилена **М.** Наконец, нагревание ацетилена над активированным углём сопровождается его тримеризацией с образованием бензола **G**.



**А**

**2.**

 поливинилхлорид полиэтилен полиэтиленгликоль

**3.**



**Система оценивания**

**1.** *13 структур по 1 баллу. Всего 13 баллов.*

**2.** *3* *структуры мономерных звеньев по 1 баллу. Всего 3 балла.*

**3.** *4 структуры мономерных звеньев по 1 баллу. Всего 4 балла*.

**Итого 20 баллов**

**Задача 11-4. (И. В. Трушков)**

**1.** При окислении гексанона-3 возможно образование: а) уксусной и масляной кислот; б) пропионовой кислоты, причем из одной молекулы гексанона-3 образуется две молекулы пропионой кислоты.



С2H5C(O)C3H7 + K2Cr2O7 + 4H2SO4 = CH3COOH + C3H7COOH + Cr2(SO4)3 + K2SO4 + 4H2O

С2H5C(O)C3H7 + K2Cr2O7 + 4H2SO4 = 2 C2H5COOH + Cr2(SO4)3 + K2SO4 + 4H2O

**2.** Поскольку экспериментально обнаруженное соотношение кислот равно 1 : 1 : 1, можно сделать вывод, что реакция образования пропионовой кислоты протекает в 2 раза медленнее, чем реакция образования уксусной и масляной кислот.

**3.** В соответствии с правилом Зайцева, в реакциях элиминирования преимущественно образуется наиболее замещённый алкен («водород отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода»), что обусловлено тем, что такой алкен обычно является более стабильным, чем изомер с менее замещённой двойной связью. Поскольку из двух изомерных енолов более стабильным будет более замещённый (водород отщепится от менее гидрогенизированного атома углерода), то формулировка данного правила принимает следующий вид: «При неодинаково гидрогенизированных прикарбонильных атомах углерода окисляется и отщепляется при главном направлении реакции тот из них, который **менее** гидрогенизирован, при второстепенном направлении, наоборот, – **более** гидрогенизированный».

**4.** В соответствии с приведенным правилом, основной будет реакция образования ацетона и пропионовой кислоты, а минорной – реакция образования уксусной и изомасляной кислот. Следовательно, скорость образования пропионовой кислоты в 4 раза выше, чем скорость образования уксусной и изомасляной кислот. В любой момент времени молярная концентрация пропионовой кислоты в 4 раза больше молярной концентрации уксусной или изомасляной кислот. Молярные массы уксусной, пропионовой и изомасляной кислот равны, соответственно, 60, 74 и 88. Следовательно, массовое соотношение этих кислот будет равно (60·1) : (74·4) : (88·1) = 60 : 296 : 88 = 15 : 74 : 22, или 1 : 4,93 : 1,47.

**5.** В случае 2,3,6-триметилгептанона-4 и 4-метил-1-фенилпентанон-3 правило, сформулированное Вагнером, выполняется, т. к. более стабильными будут более замещённые енолы. Для 3-метил-1-фенилбутанона-2 правило не выполняется, т. к. наличие сопряжения между двойной связью С=С и ароматическим кольцом делает соответствующий енол более стабильным. В случае 2,2-диметилпентанона-3 окисление может протекать только по менее замещённому (более гидрогенизированному) атому углерода.



**Система оценивания**

**1*.*** *Три структуры по 2 балла. Два уравнения по 2 балла. Всего 10 баллов.*

**2.** *Быстрее протекает реакция образования уксусной и масляной кислот. 2 балла.*

**3.** *Правильный выбор – 2 балла.*

**4.** *Расчёт – 2 балла.*

**5.** *Правильный выбор 2 структур с объяснением: 4 балла. Правильный выбор 1 структуры с объяснением – 2 балла. Если одна структура выбрана правильно, а одна неправильно – 1 балл. Правильно выбраны 2 структуры без объяснения – 3 балла; одна без объяснения – 1 балл. Максимум за вопрос – 4 балла*.

**Итого 20 баллов**

**Задача 11-5. (С. И. Каргов)**

**1.**  Записав уравнение Аррениуса в логарифмической форме



для двух значений констант скорости *k*1 и *k*2 при двух температурах *T*1 и *T*2, получим

,

откуда

.

C учётом того, что  при *T*2 = *T*1 + 10, получаем

.

**2.** Расчёт энергии активации для двух крайних значений γ (т. е. γ = 2 и γ = 4):

Для γ = 2 и *T* = 298 K  кДж/моль,

Для γ = 4 и *T* = 298 K  кДж/моль.

Следовательно, для реакции, подчиняющейся правилу Вант-Гоффа при температурах, близких к комнатной, энергия активации находится в диапазоне от 53 до 106 кДж/моль.

**3.** Построенные по уравнению  графики зависимостей *E*A от температуры для двух крайних значений γ (γ = 2 и γ = 4) приведены на рисунке.



**Система оценивания**

**1*.*** *За правильный вывод формулы 8 баллов*

**2.** *За правильный расчёт 2 · 4 балла = 8 баллов*

**3.** *За правильный график 4 балла*

**Итого 20 баллов**